



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002107954 A**(43) Date of publication of application: **10.04.02**

(51) Int. Cl.

G03F 7/32
B41C 1/055
G03F 7/00(21) Application number: **2000297954**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22) Date of filing: **29.09.00**(72) Inventor: **TAKAMIYA SHUICHI**

(54) **ALKALI DEVELOPER FOR LITHOGRAPHIC
PRINTING PLATE AND METHOD FOR PLATE
MAKING OF LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkali developer for lithographic printing plate which can form a high-contrast and sharp image without producing defects in the image part.

SOLUTION: The alkali developer for IR ray photosensitive lithographic printing plate contains a cationic surfactant. In the method for plate making for lithographic printing plate, after an IR ray photosensitive lithographic printing plate having an image forming layer containing an absorbent for IR rays is exposed to IR rays, the plate is developed with the above alkali developer.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107954

(P2002-107954A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32	2 H 0 8 4
B 4 1 C 1/055	5 0 1	B 4 1 C 1/055	5 0 1 2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-297954(P2000-297954)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高宮 周一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

Fターム(参考) 2H084 AA14 AA25 BB02 BB04 BB13

CC05

2H096 AA06 EA01 EA04 GA11

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用アルカリ現像処理液及び平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成しうる平版印刷版用アルカリ現像処理液を提供する。

【解決手段】 カチオン界面活性剤を含有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版用アルカリ現像処理液；赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する赤外線感光性平版印刷版を赤外線露光後、上記のアルカリ現像処理液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン界面活性剤を含有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版用アルカリ現像処理液。

【請求項2】 赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する赤外線感光性平版印刷版を赤外線露光後、請求項1記載のアルカリ現像処理液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンピュータ等のデジタル信号に基づき、赤外線レーザー走査により直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用原版のアルカリ現像用の現像処理液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、レーザーの発展はめざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー、半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、このデジタルデータから直接製版するシステムの露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。レーザー書き込みに適する画像記録材料として、例えば特開平7-285275号公報にはクレゾール樹脂のような結着剤と、光を吸収して熱を発生する物質と、キノンジアジドのような熱分解性であって、且つ分解前の状態では前記結着剤の溶解性を実質的に低下させる化合物とを含有するポジ型の画像記録材料が提案されている。これは、赤外線照射により露光部分において前記光を吸収して熱を発生する物質が発熱し、露光部分をアルカリ可溶性にするもの（ヒートモード型）であるが、支持体であるアルミニウムに吸熱されてしまうため熱効率が低く、現像工程におけるアルカリ現像処理液に対する溶解性は満足のいくものではなかった。このため、現像液のアルカリ濃度を上げ、露光部分の溶解性を確保してきた。

【0003】ところが、ヒートモード型の平版印刷用原版は、上記のような高濃度のアルカリ条件下では画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性が低く、画像記録材料表面に僅かに傷があるだけで溶解され、画像部に欠陥を生ずるなどの問題があった。特に、アルカリ水溶液に対して可溶性の高い高分子化合物を使用するポジ型の平版印刷用原版において、その傾向はより顕著であった。従って、非画像部に残膜が生じないようにアルカリ現像液のアルカリ濃度を上げるには限度があり、形成した画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成するのは困難であった。特に、ドット部や細線などを含む精細な画像において、その高鮮鋭化、再現性の向上が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来における諸問題を解決し、画像部に欠陥を与えることなく、高

鮮鋭で鮮明な画像を形成しうる平版印刷版用アルカリ現像処理液を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは画像部の溶解抑止力を向上しうる成分に関し、鋭意検討を重ねた結果、特定の界面活性剤を現像処理液に含有させることにより、画像部のアルカリ可溶性を低下させることを見出し、本発明を完成させるに至った。従って本発明は、カチオン界面活性剤を含有することを特徴とする赤外線感光性平版印刷版用アルカリ現像処理液に関する。本発明はまた、赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する赤外線感光性平版印刷版を赤外線露光後、上記のアルカリ現像処理液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法に関する。

【0006】上記アルカリ現像処理液を用いる製版方法について概略すると次のとおりである。平版印刷用原版として、支持体上に少なくとも赤外線吸収剤を含有する画像形成層を有する平版印刷用原版を用い、該平版印刷用原版にデジタルデータに基づき赤外線レーザーを照射して所望の画像様に露光すると、前記赤外線吸収剤によりレーザー光が効率よく吸収され、次の過程を通じて画像が形成される。すなわち、ポジ型の平版印刷用原版の場合には、露光による吸収エネルギーの蓄積により露光部分のみが発熱してアルカリ水に可溶性となり、本発明のアルカリ現像処理液を用いた現像処理により、露光部分のみが除去されて所望の画像が形成され、ネガ型の平版印刷用原版の場合には、露光による吸収エネルギーの蓄積により露光部分のみが発熱して酸を発生すると、この酸により共存する架橋剤が架橋反応を起こし、露光部分のみがアルカリ水に不溶性となって像を形成する一方、非露光部では本発明のアルカリ現像処理液を用いた現像処理により除去されて、所望の画像が形成される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ現像処理液について説明する。現像処理に用いるアルカリ現像処理液（以下、単に「現像液」ともいう。）はアルカリ性の水溶液であって、従来公知のアルカリ水溶液の中から適宜選択することができる。アルカリ水溶液としては、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基とからなる現像液が挙げられ、特にpH12.5～14.0のものが好ましい。前記ケイ酸アルカリとしては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであり、例えばケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどのアルカリ金属ケイ酸塩、ケイ酸アンモニウムなどが挙げられる。ケイ酸アルカリは1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

【0008】上記アルカリ水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す。）との混合比率、及び濃度の調整により、現像性を容易に調節するこ

とができる。前記アルカリ水溶液の中でも、前記酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$:モル比)が0.5~3.0のものが好ましく、1.0~2.0のものがより好ましい。前記 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ が0.5未満であると、アルカリ強度が強くなっていくため、平版印刷用原版の支持体として汎用のアルミニウム板などをエッチングしてしまうといった弊害を生ずることがあり、3.0を超えると、現像性が低下することがある。

【0009】また、現像液中のケイ酸アルカリの濃度としては、アルカリ水溶液の質量に対して1~10質量%が好ましく、3~8質量%がより好ましく、4~7質量%が最も好ましい。この濃度が1質量%未満であると現像性、処理能力が低下することがあり、10質量%を超えると沈澱や結晶を生成しやすくなり、さらに廃液時の中和の際にゲル化しやすくなり、廃液処理に支障をきたすことがある。

【0010】非還元糖と塩基とからなる現像液において、非還元糖とは遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士²⁰の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明ではこれらのいずれも好適に用いることができる。トレハロース型少糖類としては、例えばサッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えばアルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。糖アルコールとしては、例えばD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-アンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、グリシット、³⁰アロズルシットなどが挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)なども好適に挙げることができる。

【0011】上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。これらの非還元糖は単独でも、二種以上を組み合わせてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。⁴⁰

【0012】前記ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖には、塩基としてアルカリ剤を従来公知の物の中から適宜選択して組み合わせることができる。該アルカリ剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、

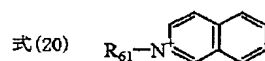
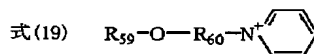
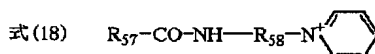
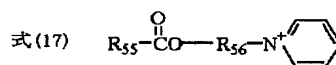
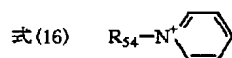
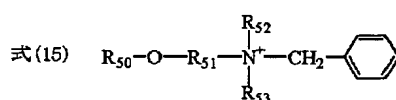
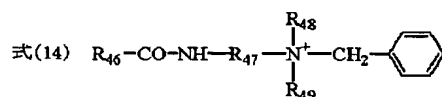
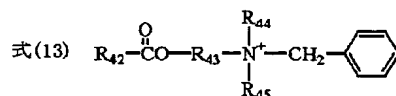
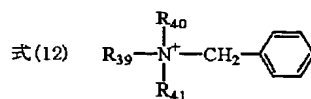
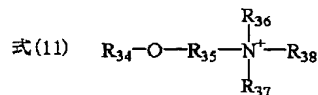
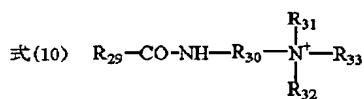
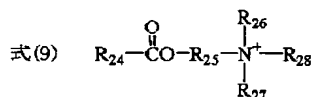
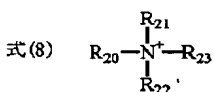
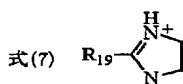
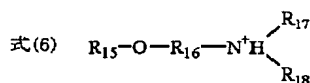
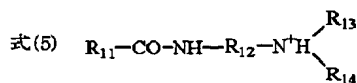
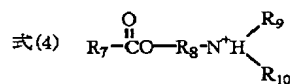
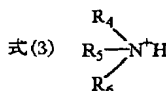
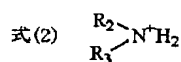
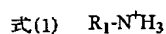
炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0013】さらにモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。これらのアルカリ剤は単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

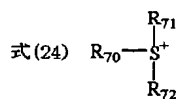
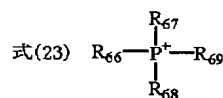
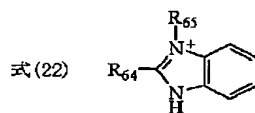
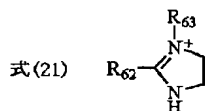
【0014】本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液は、上述のようなアルカリ水溶液中に、カチオン界面活性剤を含有する。使用するカチオン界面活性剤の種類としては、アミン塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩などが挙げられる。さらに、アミン塩として具体的に、第1級アミン塩(例えば下記式(1))、第2級アミン塩(例えば下記式(2))、第3級アミン塩(例えば下記式(3))、変性アミン塩(例えば下記式(4)~(6))及びイミダゾリン型アミン塩(例えば下記式(7))などが挙げられる。³⁰

【0015】また、第4級アンモニウム塩として具体的に、テトラアルキル第4級アンモニウム塩(例えば下記式(8))、変性トリアルキル第4級アンモニウム塩(例えば下記式(9)~(11))、トリアルキルベンジル第4級アンモニウム塩(例えば下記式(12))、変性トリアルキルベンジル第4級アンモニウム塩(例えば下記式(13)~(15))、アルキルピリジニウム塩(例えば下記式(16))、変性アルキルピリジニウム塩(例えば下記式(17)~(19))、アルキルキノリニウム塩(例えば下記式(20))、イミダゾリニウム塩(例えば下記式(21))及びベンゾイミダゾリニウム塩(例えば下記式(22))などがある。ホスホニウム塩としてはアルキルホスホニウム塩(例えば下記式(23))が挙げられる。スルホニウム塩としてはアルキルスルホニウム塩(例えば下記式(24))が挙げられる。なお、対となる陰イオンについては、例えば各種の酸基イオン、酸エステルイオン(例えば R-O-SO_3^-)、ハロゲンイオン、水酸イオン(OH^-)などがある。

【0016】



【0017】



【0018】上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{48} 、 R_{49} 、 R_{50} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{57} 、 R_{59} 、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 、 R_{65} 、 R_{66} 、 R_{67} 、 R_{68} 、 R_{69} 、 R_{70} 、 R_{71} 、 R_{72} はそれぞれ独

立に、置換基を有してもよい炭素原子数1～18の飽和又は不飽和炭化水素一価基を表す。これらの炭化水素一価基は鎖式又は環式のいずれでもよい。飽和又は不飽和炭化水素一価基の例として、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、フェニル基及びベンジル基などがある。置換基としてはハロゲン、ヒドロキシ基などがある。また、上記式中、 R_8 、 R_{12} 、 R_{16} 、 R_{25} 、 R_{30} 、

$R_{3,5}$ 、 $R_{4,3}$ 、 $R_{4,7}$ 、 $R_{5,1}$ 、 $R_{5,5}$ 、 $R_{5,9}$ 、 $R_{6,0}$ は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素原子数1～18の飽和又は不飽和炭化水素二価基を表す。これらの炭化水素二価基は鎖式又は環式のいずれでもよい。これらの炭化水素二価基の例として、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基などがある。置換基としてはハロゲン、ヒドロキシ基などがある。

【0019】上記のようなカチオン界面活性剤は、市場において一般に入手することができる。市販品の例として、塩化トリエチルベンジルアンモニウム（東京化成製、日本ファインケミカル製など）、塩化テトラメチルアンモニウム（東京化成製など）、臭化トリエチルベンジルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、塩化トリオクチルメチルアンモニウム（広栄化学製など）、塩化トリブチルベンジルアンモニウム（広栄化学製など）、塩化トリメチルベンジルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、塩化N-ラウリルピリジニウム（広栄化学製など）、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、臭化テトラメチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、臭化テトラエチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）などがある。

【0020】これらの界面活性剤の分子量としては、50～10000が好ましく、100～5000がより好ましく、500～3500が最も好ましい。前記分子量が50未満であると画像部に対する溶解抑止力を得ることができないことがあり、10000を超えると非画像部の現像性が低下することがある。

【0021】上記界面活性剤の添加量としては、アルカリ現像処理液中に0.001～10質量%が適当であり、0.05～5質量%が好ましい。さらに0.1～3質量%が最も好ましい。この添加量が0.001質量%未満であると、形成した画像部の可溶性を十分に抑制できないことがあり、一方10質量%を超えると溶解抑止力が強すぎて現像感度が低下することがある。上記のような界面活性剤をアルカリ現像処理液に含有させることにより、アルカリ水溶液に可溶性の高い高分子化合物を使用した場合や、アルカリ濃度を高めた場合でも、画像部が溶解して画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成することが可能となり、ドット部や細線などを含む精細な画像を高鮮鋭に再現することができる。

【0022】本発明のアルカリ現像処理液は、上記のとおり、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基を含む現像液を用いるが、そのカチオン成分として従来より Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ が用いられ、中でも、イオン

半径の小さいカチオンを多く含有する系では、画像形成層への浸透性が高く現像性に優れる一方、画像部まで溶解して画像欠陥を生ずる。従って、アルカリ濃度を上げるには、ある程度の限度があり、画像部に欠陥を生ずることなく、且つ非画像部に画像形成層（残膜）が残存しないように完全に処理するためには、微妙な液性条件の設定が要求された。しかし、前記カチオン成分として、そのイオン半径の大きいカチオンを用いることにより、画像形成層中への現像液の浸透性を抑制することができ、アルカリ濃度、即ち、現像性を低下させることなく、画像部の溶解抑止効果をも向上させることができる。前記カチオン成分としては、上記アルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンのほか、他のカチオンも用いることができる。

【0023】本発明のアルカリ現像処理液には、さらに現像性能を高める目的で、以下のような添加剤を加えることができる。例えば特開昭58-75152号公報に記載の $NaCl$ 、 KCl 、 KBr などの中性塩、特開昭58-190952号公報に記載の $EDTA$ 、 NTA などのキレート剤、特開昭59-121336号公報に記載の $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ などの錯体、特開昭50-51324号公報に記載のアルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、n-テトラデシル-N、N-ジヒドロキシエチルベタインなどのアニオン又は両性界面活性剤、米国特許第4,374,920号明細書に記載のテトラメチルデシジオールなどの非イオン性界面活性剤、特開昭55-95946号公報に記載のp-ジメチルアミノメチルポリスチレンのメチルクロライド4級化合物などのカチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ソーダとの共重合体などの両性高分子電解質、特開昭57-192951号公報に記載の亜硫酸ソーダなどの還元性無機塩、特開昭58-59444号公報に記載の塩化リチウムなどの無機リチウム化合物、特開昭59-75255号公報に記載の有機 Si 、 Ti などを含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報に記載の有機ホウ素化合物等が挙げられる。

【0024】本発明の平版印刷用アルカリ現像処理液の使用態様は特に限定されるものではない。近年では、特に製版・印刷業界において、製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に

処理量や稼働時間などに応じて補充液を補充しながら処理することができる。

【0025】この場合、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液を補充液として現像液中加入することによって、長時間現像タンク中に現像液を交換することなく多量の画像形成材料を処理できる。本発明のアルカリ現像処理液を使用するに際しても、この補充方式を採用することが好ましい態様である。前記補充液としても、本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液を、現像用の現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液として使用することが

【0026】前記現像液及び現像液補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて上記以外の種々の界面活性剤や有機溶剤などを添加することもできる。界面活性剤としては、アニオン系、ノニオン系又は両性界面活性剤が好ましく、有機溶剤としてはベンジルアルコールなどが好ましい。また、ポリエチレングリコールもしくはその誘導体、又はポリプロピレングリコールもしくはその誘導体などの添加も好ましい。さらに必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩若しくはカリウム塩などの無機塩系還元剤、有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0027】本発明のアルカリ現像処理液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は、水洗水や界面活性剤などを含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理がなされる。この後処理には、これらの処理液を種々組み合わせて行うことができる。また、実質的に未使用の現像処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式とすることも可能である。

【0028】次に本発明のアルカリ現像処理液を適用し得る平版印刷用原版について説明する。平版印刷用原版は、支持体上に画像形成層を有し、さらに必要に応じて他の層を有してなり、画像形成層には(A)赤外線吸収剤を有し、さらに少なくとも(B)アルカリ可溶性高分子化合物、(C)アルカリ可溶性高分子化合物と相溶させて該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、(D)環状酸無水物を含有して構成される。また、ネガ型の平版印刷用原版の場合には、露光部が硬化して画像部となるため、画像形成層にさらに(E)熱により酸を発生する化合物と、(F)酸により架橋する架橋剤とを含有して構成される。以下に、各構成成分について簡単に説明する。

【0029】-(A)赤外線吸収剤-
赤外線吸収剤(以下、「(A)成分」ということがある。)は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する。本発明において使用可能な赤外線吸収剤としては、波長700nm以上の領域に、好ましくは波長750nm～

1200nmの波長領域に赤外線を高効率に吸収しうる染料又は顔料が好ましく、波長760nm～1200nmの領域に吸収極大を有する染料又は顔料がより好ましい。

【0030】前記染料材としては、市販の染料又は文献(例えば、「染料便覧」、有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載の公知のものが挙げられ、例えば、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリウム色素、ビリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0031】中でも、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載のシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載のメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載のナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載のスクワリウム色素、英国特許434,875号明細書に記載のシアニン染料、米国特許5,380,635号明細書に記載のジヒドロペリミジンスクアリウム染料等が好適に挙げられる。

【0032】また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好ましく、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-142645(米国特許第4,327,169号明細書)に記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載のビリリウム系化合物、特開昭59-216146号に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等、特公平5-13514号、同5-19702号に記載のビリリウム化合物、市販品としては、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A(エポリン社製)等も好ましい。

【0033】さらに、米国特許第4,756,993号明細書に記載の式(I)、(II)で表される近赤外線吸収染料も好適なものとして挙げることができる。上記のうち、シアニン色素、スクワリウム色素、ビリリウム塩、ニッケルチオレート錯体がより好ましい。

【0034】前記顔料としては、市販の顔料又はカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編)、1977年刊、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技

術」(CMC出版、1984年刊)に記載の顔料が挙げられ、たとえば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他ポリマー結合色素が挙げられる。

【0035】具体的には、例えば、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシナニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン及びベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が挙げられる。中でも、カーボンブラックが好ましい。

【0036】前記顔料は、表面処理をせずに用いてもよいし、表面処理を施した後に用いてもよい。表面処理の方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。これらの表面処理の方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0037】前記顔料の粒径としては、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ が最も好ましい。前記粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、感光層塗布液等の分散液を調製したときの分散物の安定性が劣化することがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、画像形成層の均一性が悪化することがある。

【0038】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に汎用の分散機等、公知の分散技術から適宜選択することができる。前記分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、ボールミル、スーパーミル、ポールミル、インペラー、デスバーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。その詳細については、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0039】前記染料又は顔料の含有量としては、画像形成層の全固形分質量に対して 0.01 ～ 50 質量%が好ましく、 0.1 ～ 10 質量%がより好ましく、さらに染料の場合には、 0.5 ～ 10 質量%が最も好ましく、顔料の場合には、 3.1 ～ 10 質量%が最も好ましい。前記含有量が 0.01 質量%未満であると、感度が低くなることがあり、 50 質量%を超えると、画像形成層の均一性が低下し、その耐久性が劣化することがある。前記染料又は顔料は、他の成分と同一層に添加してもよいし、別の層を設けてそこに添加してもよい。別の層とする場合は、

後述の(C)成分を含有する層に隣接する層に添加することが好ましい。また、染料又は顔料と、アルカリ可溶性高分子化合物とは同一の層に含有することが好ましいが、別の層にそれぞれ含有させても構わない。

【0040】(B)アルカリ可溶性高分子化合物－使用可能なアルカリ可溶性高分子化合物(以下、「(B)成分」ということがある。)としては、下記(1)～(3)の酸性基を主鎖及び/又は側鎖の構造中に有するアルカリ水可溶性の高分子化合物を用いることができる。

(1)フェノール基(－Ar－OH)

(2)スルホンアミド基(－SO₂NH－R)

(3)置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。)

〔－SO₂NHCO R、－SO₂NHSO₂R、－CONHSO₂R〕

前記(1)～(3)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。以下に、その具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0041】(1)フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-又はm-/p-混合のいずれでもよい。)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂又はビロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有するモノマーを重合させた高分子化合物を挙げることでもできる。

【0042】側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは、該重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。フェノール基を側鎖に有するモノマーとしては、フェノール基を側鎖に有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はヒドロキシステレン等が挙げられる。

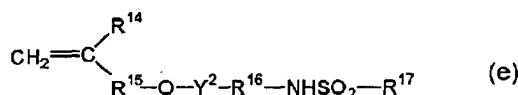
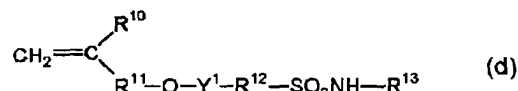
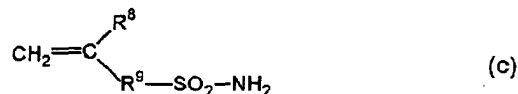
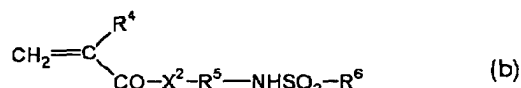
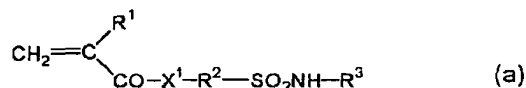
【0043】具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレー

ト、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に挙げることができる。

【0044】前記フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の質量平均分子量としては、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ のものが、数平均分子量としては、 $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、単独での使用のみならず、2種類以上を組合わせて使用してもよい。組合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*o*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。これらの縮重合体も、質量平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ のもの、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが好ましい。

【0045】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体、即ち、単独重合体又は前記モノマー構成単位に他の重合性モノマーを共重合させた共重合体を挙げることができる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの酸素原子が結合したスルホンアミド基 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ と、重合可能な不飽和結合とを、それぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホン基又は置換スルホンイミノ基と、を有する低分子化合物が好ましい。前記低分子化合物としては、例えば、下記一般式(a)～(e)で表される化合物が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0046】

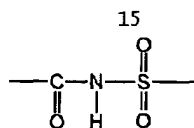


【0047】式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は NR^7 を表す。 R^1 、 R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は CH_3 を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{15} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^6 、 R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^8 、 R^{17} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^7 、 R^{10} 、 R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は CH_3 を表す。 R^{13} 、 R^{16} は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立に単結合又は CO を表す。

【0048】中でも*m*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0049】(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、活性イミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体を挙げることができる。活性イミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーを単独重合、或いは、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

50 【0050】



【0051】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に挙げることができる。さらに、上記のほか、前記フェノール基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちのいずれか2種類以上を重合させた高分子化合物、或いは、これら2種以上の重合性モノマーにさらに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物も好適に挙げられる。

【0052】フェノール基を有する重合性モノマー(M1)に、スルホンアミド基を有する重合性モノマー(M2)及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマー(M3)を共重合させる場合の配合比(M1:M2及び/又はM3;質量比)としては、50:50~5:95が好ましく、40:60~10:90がより好ましい。

【0053】アルカリ可溶性高分子化合物が、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位と、他の重合性モノマーの構成単位とから構成される共重合体である場合、該共重合体中に、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位を10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むことがより好ましい。前記モノマー構成単位の含有量が、10モル%未満であると、十分なアルカリ可溶性が得られず、現象ラチチュードが狭くなることがある。前記共重合体の合成方法としては、従来より公知のグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0054】前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマーを構成単位とする重合性モノマーと共重合させる。他の重合性モノマーとしては、例えば、下記(a)~(1)に挙げるモノマーを挙げることができるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0055】(a)2-ヒドロキエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類。

(b)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(c)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸

16

アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0056】(d)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド、又はメタクリルアミド。

(e)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(f)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(g)スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等とスチレン類。

【0057】(h)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(i)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類。

(j)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(k)マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(1)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0058】前記アルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に関わらず、膜強度の点で、質量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましく、質量平均分子量が5000~30000、数平均分子量が800~25000であり、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものがより好ましい。また、前記アルカリ可溶性高分子化合物が、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール-アルデヒド樹脂等である場合には、質量平均分子量が500~20000であって、数平均分子量が200~10000のものが好ましい。

【0059】前記アルカリ水可溶性高分子化合物の含有量としては、画像形成層の全固形分質量に対して30~

99質量%が好ましく、40～95質量%がより好ましく、50～90質量%が最も好ましい。前記含有量が、30質量%未満であると、画像形成層の耐久性が低下することがあり、99質量%を越えると、感度、耐久性が低下することがある。また、前記高分子化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組合わせて用いてもよい。

【0060】-(C)前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶させて該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物-

この(C)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な画像形成層用塗布液を形成しようとともに、アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用により、該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能(溶解性抑制作用)を有する化合物を指す。

【0061】また、加熱によりアルカリ可溶性高分子化合物に対する前記溶解性抑制作用は消滅するが、この赤外線吸収剤自体が加熱により分解する化合物である場合には、分解に十分なエネルギーが、レーザー出力や照射時間等の諸条件により付与されないと、アルカリ可溶性高分子化合物の溶解性抑制作用を十分に低下させることができず、感度が低下するおそれがある。このため、

(C)成分の熱分解温度としては、150°C以上が好ましい。

【0062】(C)成分としては、前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用を考慮して、例えば、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ア*30

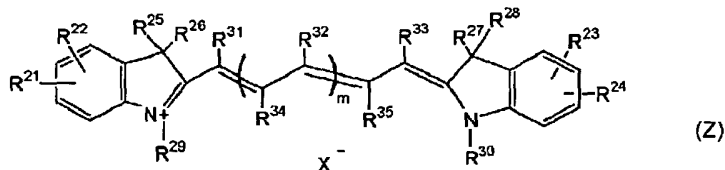
*ミド化合物等の前記アルカリ可溶性高分子化合物と相互作用しうる化合物の中から適宜選択することができる。特に、例えば、前記(B)成分として、ノボラック樹脂を単独で用いる場合には、後述する「(A+C)成分」が好ましく、以下に例示するシアニン染料A等がより好ましい。(A+C)成分については後述する。

【0063】(C)成分と前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との配合比(C/B)としては、一般に1/99～25/75が好ましい。前記混合比が、1/99未満、即ち、(C)成分が少なすぎると、アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用が不十分となり、アルカリ可溶性を低下させることができず、良好に画像形成することができないことがあり、25/75を超える、即ち、(C)成分が多すぎると、相互作用が過大となり、感度が著しく低下することがある。

【0064】-(A+C)成分-

前記(A)成分及び(C)成分に代えて、これら双方の特性を有する化合物((A+C)成分)を用いることができる。前記(A+C)成分は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(A)成分の特性)を有し、しかも700～1200nmの波長領域に吸収域を持つと共に、さらにアルカリ可溶性高分子化合物と良好に相溶しうる塩基性染料である。(A+C)成分は、その分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(C)成分の特性)ため、前記高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を抑制することができる。前記(A+C)成分としては、例えば、下記一般式(Z)で表される化合物を挙げることができる。

【0065】



【0066】前記一般式(Z)中、R²¹～R²⁴は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、R²¹とR²²、R²³とR²⁴はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。R²¹～R²⁴としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0067】式中、R²⁵～R³⁰は、それぞれ独立に置換

基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、前記R²⁵～R³⁰としては、例えば、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0068】式中、R³¹～R³³は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、前記R³²は、前記R³¹又はR³³と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR³²同士が結合して環構造を形成してい

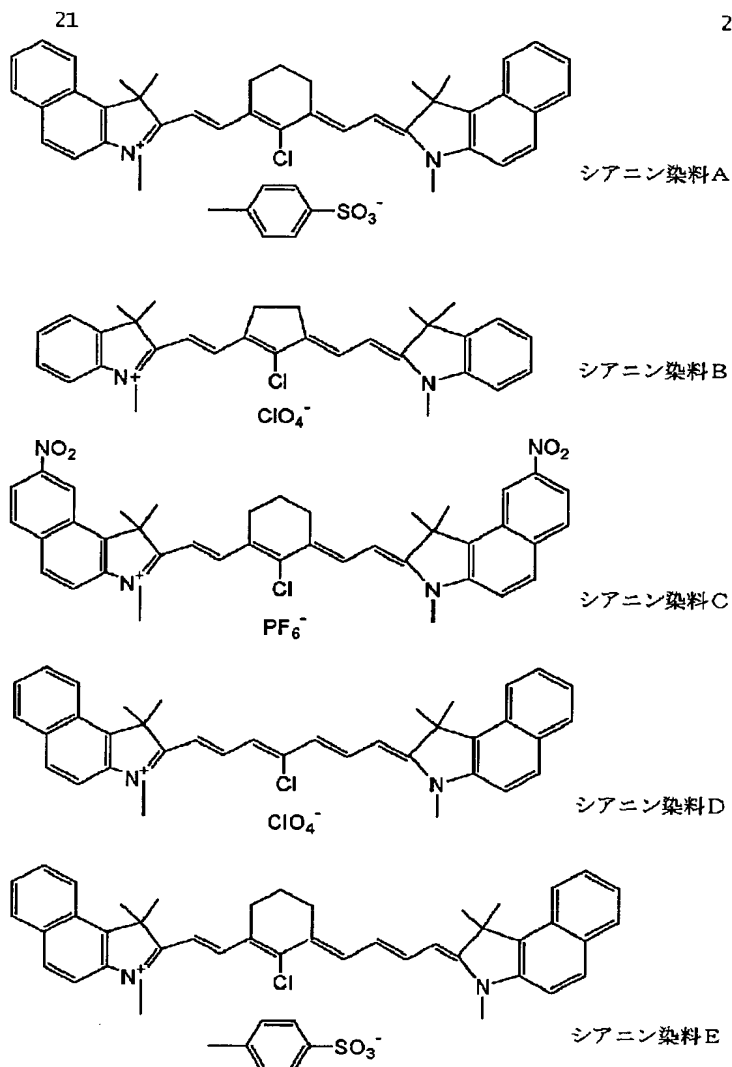
てもよい。前記 $R^{31} \sim R^{33}$ としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、 R^{31} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、中でも1～3が好ましい。

【0069】式中、 $R^{34} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、前記 R^{34} は、 R^{35} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R^{34} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。前記 $R^{34} \sim R^{35}$ としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、 R^{34} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エス

テル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は、1～8の整数を表し、中でも、1～3が好ましい。

【0070】式中、 X^- は、アニオンを表し、例えば、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-O-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等が挙げられる。中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0071】前記一般式(Z)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明においては、これらに限られるものではない。

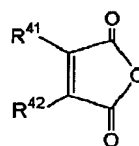


【0072】上述の(A)成分及び(C)成分に代えて、これら双方の特性を有する前記(A+C)成分を用いる場合、該(A+C)成分と前記(B)成分との使用量比〔(A+C)/(B)〕としては、1/99~30/70が好ましく、1/99~25/75がより好ましい。

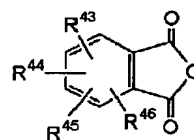
【0073】-(D)環状酸無水物-

平版印刷用原版には、さらに環状酸無水物を使用する。該環状酸無水物は、その構造内にカルボン酸無水物のカルボニル基と共役する結合を有し、そのカルボニル基の安定性を増すことで分解速度を制御し、保存経時において適当な速度で分解して酸を発生する。そのため、保存経時での現像性劣化を抑え、現像性を長期間安定に維持しうる。前記環状酸無水物としては、下記一般式(I)又は(II)で表される化合物が挙げられる。

【0074】



一般式(I)



一般式(II)

40 【0075】一般式(I)中、R⁴¹、R⁴²はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素原子数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシ基もしくはカルボン酸エステルを表す。なお、R⁴¹、R⁴²は互いに連結して環構造を形成してもよい。前記R⁴¹、R⁴²としては、例えば水素原子、又は炭素原子数1~12の無置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基などが好適に挙げられ、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、
50 ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロ

ヘキシル基などが挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。R¹¹、R¹²が互いに連結して環構造を形成する場合、その環状基としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、シクロヘキセン基、シクロペンテン基などが挙げられる。前記置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホン酸エステル、ニトロ基、ニトリル基などが挙げられる。

【0076】一般式(II)中、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、塩素などのハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基、又は置換基を有していてもよい炭素開始数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシ基もしくはカルボン酸エステル基などを表す。前記R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶としては、例えば水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~12の無置換のアルキル基、アルケニル基、炭素原子数6~12のアリール基などが好適に挙げられ、具体的にはメチル基、ビニル基、フェニル基、アリル基などが挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。前記置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホン酸エステル、ニトロ基、ニトリル基、カルボキシ基などが挙げられる。

【0077】環状酸無水物として、例えば無水フタル酸、3,4,5,6-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、3-ヒドロキシ無水フタル酸、3-メチル無水フタル酸、3-フェニル無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメット酸、無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸、ジクロロ無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸などが好適に挙げられる。環状酸無水物の含有量としては、画像形成層の全固形分含量に対して0.5~20質量%が好ましく、1~15質量%がより好ましく、1~10質量%が最も好ましい。前記含有量が0.5質量%未満であると現像性の維持効果が不十分となることがあり、20質量%を超えると画像を形成できないことがある。

【0078】以下は、ネガ型平版印刷版の記録層を構成する成分である。

-(E) 熱により酸を発生する化合物-

画像形成材料がネガ型の場合、加熱時に酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」という。)を併用する。この酸発生剤は、100°C以上に加熱することにより分解して酸を発生する化合物を増す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。前記酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩を好適に挙げることができる。具体的には、米国特許4,708,925号や特開平7-20629号に記載の化合物を挙げることができ、中でも、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニ

ウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。

【0079】前記ジアゾニウム塩としては、米国特許第3,867,147号に記載のジアゾニウム塩化合物、米国特許第2,632,703号明細書に記載のジアゾニウム化合物、特開平1-102456号、特開平1-102457号の各公報に記載のジアゾ樹脂も好適に挙げることができる。また、米国特許第5,135,838号、米国特許第5,200,544号に記載のベンジルスルホナート類、特開平2-100054号、特開平2-100055号、特開平8-9444号に記載の活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。その他特開平7-271029号に記載の、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。前記酸発生剤の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し0.01~50質量%が好ましく、0.1~40質量%がより好ましく、0.5~30質量%が最も好ましい。

【0080】-(F) 酸により架橋する架橋剤-
平版印刷用原版がネガ型である場合、酸により架橋する架橋剤(以下、単に「架橋剤」という場合がある。)を併用する。前記架橋剤としては、以下のものを挙げることができる。

(i) アルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物

(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基又はN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(iii) エポキシ化合物

さらに、特開平11-254850号公報に記載のものやフェノール誘導体等も挙げることができる。

【0081】前記架橋剤の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し5~80質量%が好ましく、10~75質量%がより好ましく、20~70質量%が最も好ましい。前記フェノール誘導体を架橋剤として使用する場合、該フェノール誘導体の添加量としては、画像形成材料の全固形分質量に対し5~70質量%が好ましく、10~50質量%がより好ましい。上記の各種化合物の詳細については、特願平11-66733号に記載されている。

【0082】-その他の成分-

アルカリ現像処理液を適用するのに好適な平版印刷用原版の画像形成層には、必要に応じて、さらに種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホニル化合物類等の公知の添加剤を併用することもできる。前記環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載のテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ブロメリット酸などが挙げられる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、

2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0083】前記有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-2, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。スルホン化合物類としては、例えばビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルジスルホンなどが挙げられる。前記他の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類又はスルホン化合物類の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.05〜2.0質量%が好ましく、0.1〜1.5質量%がより好ましく、0.1〜1.0質量%が最も好ましい。

【0084】また、現像条件に対する処理性の安定性を広げる目的で、特開昭62-251740号公報、特開平3-208514号公報等に記載の非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号公報等に記載の両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤としては、例えばソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどが挙げられる。両性界面活性剤としては、例えばアルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば商品名:アモゲンK、第1工業(株)製)などが挙げられる。前記非イオン界面活性剤又は両性界面活性剤の使用量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.05〜1.5質量%が好ましく、0.1質量%がより好ましい。

【0085】前記画像形成層には、露光による加熱後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤や画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。前記焼き出し剤としては、例えば、露光による加熱によって酸を発生する化合物と塩を形成する有機染料との組合せが挙げられる。具体的には、特開昭50-36209号、特開昭

53-8128号の各公報に記載の、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料との組合せ、特開昭53-36223号、特開昭54-74728号、特開昭60-3626号、特開昭61-143748号、特開昭61-151644号及び特開昭63-58440号の各公報に記載の、トリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組合せ、が挙げられる。前記トリハロメチル化合物として、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物があり、いずれも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。前記画像着色剤としては、例えば、前記塩形成性有機染料以外に、他の染料を用いることができ、例えば、油性染料、塩基性染料が好適に挙げられる。

【0086】具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(C. I. 42555)、メチルバイオレット(C. I. 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(C. I. 145170B)、マラカイトグリーン(C. I. 42000)、メチレンブルー(C. I. 52015)等を挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載の染料は、特に好ましい。前記各種染料の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.01〜1.0質量%が好ましく、0.1〜3質量%がより好ましい。

【0087】また、必要に応じて、その塗膜に柔軟性等を付与する目的で、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、例えばブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフルル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマーなどが挙げられる。

【0088】さらに必要に応じて、以下の種々添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の、熱分解性で、未分解状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる化合物を併用することができる。該化合物の添加は、画像部の現像液への溶解阻止能の向上を図る点で好ましい。前記オニウム塩としては、例えばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩などが挙げられる。中でも、例えばS.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974), T.S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980), 特開昭5-158230号

公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C. S. Wen et al, *The Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p.31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、

【0089】J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同399,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、

【0090】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, *The Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p.478, Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩などが挙げられる。上記のうち、ジアゾニウム塩が好ましく、中でも、特開平5-158230号公報に記載のものがより好ましい。

【0091】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサチリル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸などを挙げることができる。中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸などのアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0092】前記 α -キノンジアジド化合物としては、

少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものが挙げられ、種々の構造の化合物を用いることができる。前記 α -キノンジアジドは、熱分解により結着剤の溶解抑制能を喪失し、且つ α -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化する、両効果により平版印刷用原版の溶解性を助ける。

【0093】上記のような α -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用可能であるが、中でも、種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物又は芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好ましい。また、特開昭43-28403号公報に記載の、ベンゾキノ-

(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又は、米国特許第3,046,120号、同第3,188,210号に記載のベンゾキノ- (1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ- (1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好ましい。

【0094】さらに、ナフトキノ- (1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノ- (1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも好ましい。その他、例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などに記載のものも有用である。これらの化合物は単独でも、数種を組み合わせて混合物として使用してもよい。前記オニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン酸エステル等の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.1~50質量%が好ましく、0.5~30質量%がより好ましく、0.5~20質量%が最も好ましい。

【0095】-支持体-

画像形成層を設けるための支持体としては、例えば純アルミニウム板、アルミニウム合金板、アルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムなどが挙げられる。アルミニウム板の表面は砂目立て処理、

ケイ酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩などの水溶液への浸透処理、あるいは、陽極酸化処理などの表面処理が施されていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載の砂目立てした後にケイ酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理したアルミニウム板、特公昭47-5125号公報に記載のアルミニウム板を陽極酸化処理した後、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液中で浸漬処理したアルミニウム板も好ましい。

【0096】前記陽極酸化処理としては、例えばリン酸、クロム酸、硝酸、ホウ酸などの無機酸若しくは蔭酸、スルファミン酸などの有機酸又はこれらの塩の水溶液若しくは非水溶液の単独若しくは二種以上を組み合わせた電解液中で、アルミニウム板を陽極として電極を流すことにより施される。また、米国特許第3,658,662号明細書に記載のシリケート電着も有効である。

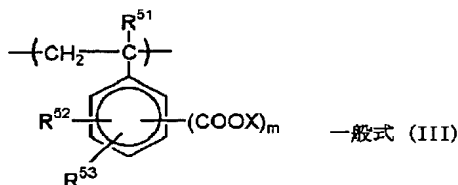
【0097】また、米国特許第4,087,341号明細書、特公昭46-27481号公報、特開昭52-30503号公報に記載の、電解グレインを施した支持体に前記陽極酸化処理を施したのも有用である。米国特許第3,834,998号明細書に記載の砂目立てした後、化学的にエッチングし、さらに陽極酸化処理したアルミニウム板も有用である。これらの処理は支持体の表面を親水性とする目的で施されるほか、支持体上に設けられる画像形成層との有害な反応を防止する目的、画像形成層との密着性を向上させる目的などの種々の目的で施される。

【0098】平版印刷用原版は、感光層として画像形成層を所望の支持体上に塗布することにより作製することができるが、前記画像形成層の形成前に必要に応じて、支持体上に下塗り層を設けることもできる。下塗り層に用いる成分としては、種々の有機化合物が挙げられ、例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などが挙げられる。前記有機化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、前述したジアゾニウム塩を下塗りすることも好ましい態様である。

【0099】また、下塗り層としては、下記一般式(II)

I) で表される構成単位を有する有機高分子化合物の少なくとも1種を含む有機下塗り層も好ましい。

【0100】



【0101】式中、 R^{51} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、 $-OR^{54}$ 、 $-COOR^{55}$ 、 $-CONHR^{56}$ 、 $-COR^{57}$ 又は $-CN$ を表し、前記 R^{52} 及び R^{53} は互いに結合して環構造を形成してもよい。ここで、 $R^{54} \sim R^{57}$ はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。 X は水素原子、金属原子、 $-NR^{58}R^{59}R^{60}R^{61}$ を表す。ここで善意 $R^{58} \sim R^{61}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を表し、 R^{58} 及び R^{59} は互いに結合して環構造を形成してもよい。 m は1～3の整数を表す。前記下塗り層の乾燥塗布量としては2～200mg/m²が好ましく、5～100mg/m²がより好ましい。この乾燥塗布量が2mg/m²未満であると十分な膜性が得られないことがある。一方200mg/m²を超えて塗布しても、それ以上の効果を得ることはできない。

【0102】前記下塗り層は下記方法により設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた下塗り層用溶液をアルミニウム板などの支持体上に塗布、乾燥して設ける方法、水又はメタノール、エタノール、エチルエチルケトンなどの有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に前記有機化合物を溶解させた下塗り層用溶液に、アルミニウム板などの支持体を浸漬して前記有機化合物を吸着させ、その後水等で洗浄、乾燥して設ける方法である。

【0103】前者では、前記有機化合物の0.005～10質量%濃度の下塗り層用溶液を用いることが好ましい。一方、後者では、下塗り層用溶液の前記有機化合物の濃度としては、0.01～20質量%が好ましく、0.05～5質量%より好ましい。また、浸漬温度としては20～90℃が好ましく、25～50℃がより好ましい。浸漬時間としては0.1～20分が好ましく、2秒～1分がより好ましい。前記下塗り層用溶液はアンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や塩酸、リン酸などの酸性物質を用いてpH1～12の範囲に調整することもできる。また、調子再現性改良を目的として黄色染料を追加することもできる。

【0104】本発明のアルカリ現像処理液により現像す

る平版印刷用原版は一般に、上述の各種成分（成分（A）～（F）及びその他の成分）を溶媒に溶解して画像形成層用塗布液とし、これを所望の支持体上に塗布して作製する。前記溶媒としては、例えばエチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルグレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 α -ブチロラクトン、トルエンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記溶媒は単独でも2種以上を混合してもよい。

【0105】前記溶媒中における各種成分（成分（A）～（F）及びその他の成分）の全固形分濃度としては1～50質量%が好ましい。た、支持体上に塗布、乾燥して設けられる画像形成層の乾燥塗布量（固形分）としては、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。支持体上に塗布する方法としては、公知の種々の方法の中から適宜選択できるが、例えばバーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、レード塗布、ロール塗布などを挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像形成層の皮膜特性は低下する。画像形成層用塗布液中には、塗布性を良好化する目的で界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載のフッ素系界面活性剤などを添加することができる。その添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対して0.01～1質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

【0106】本発明の平版印刷用原版は赤外線レーザーで記録することができる他、紫外線ランプによる記録やサーマルヘッド等による熱的な記録も可能である。前記赤外線レーザーとしては波長700～1200 nmの赤外線を放射するレーザーが好ましく、同波長範囲の赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーがより好ましい。

【0107】

【発明の効果】本発明の平版印刷版用アルカリ現像処理液で、赤外線吸収剤を含む画像形成層を有する平版印刷用原版を処理することにより、現像性を維持しながら画像部に画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成することができる。

【0108】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、実施例中の「%」は全て「質量%」を表す。

<平版印刷版用原版の作成> 0.3 mm厚のアルミニウ

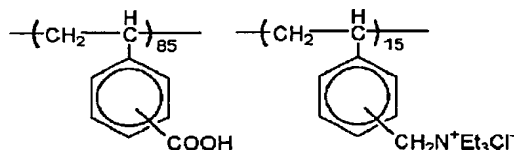
ム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミスー水懸濁液を用い、この表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。洗浄後、このアルミニウム板を45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗した後、さらに20%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、再度水洗した。このときの砂目立て表面のエッチング量は、約3 g/m²であった。

【0109】次に、このアルミニウム板を7%硫酸を電解液として、電流密度15 A/dm²の直流電流で3 g/m²の陽極酸化被膜を設けた後、水洗、乾燥した。これを、30℃の珪酸ナトリウム2.5%水溶液で10秒処理し、下記下塗り層用塗布液を塗布し、80℃下で15秒間乾燥して支持体を得た。乾燥後の下塗り層の乾燥塗布量は、15 mg/m²であった。

【0110】<下塗り層用塗布液>

下記共重合体P（分子量28000） 0.3 g
メタノール 100 g
水 1 g

【0111】



【共重合体P】

【0112】<特定の共重合体の合成>

合成例（特定の共重合体1）攪拌機、冷却管及び滴下ローートを備えた500 ml三つ口フラスコにメタクリル酸31.0 g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1 g（0.36モル）及びアセトニトリル200 mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4 g（0.36モル）を約1時間かけて滴下ローートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。この反応混合物にp-アミノベンゼンスルホンアミド51.7 g（0.30モル）を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500 mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することにより、N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量46.9 g）

【0113】次に攪拌機、冷却管及び滴下ローートを備えた20 ml三つ口フラスコにN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド4.61 g、（0.0192モル）、メタクリル酸エチル2.94 g（0.0258モル）、アクリロニトリル0.80 g（0.015モル）

及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」（和光純薬（株）製）0.15gを加え、65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌し、冷*

<画像形成層用塗布液>

上記特定の共重合体1〔(B)成分〕	0.4g
m, p-クレゾールノボラック〔(B)成分〕	0.6g
(m/p比=6/4、重量平均分子量8000、未反応クレゾールを0.5%含有)	
シアニン染料A〔(A+C)成分〕	0.1g
無水フタル酸〔(D)成分〕	0.05g
p-トルエンスルホン酸	0.002g
エチルバイオレット	0.02g
(対イオン：6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸)	
ナフトキノ1,2-ジアジド-5-スルホンクロリドと	
ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物	0.01g
フッ素系界面活性剤	0.05g
(商品名：メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	
メチルエチルケトン	8g
1-メトキシ-2-プロパノール	4g

【0115】

【実施例1〜30及び比較例1】(SiO₂含有のアルカリ現像処理液の調製) 酸化ケイ素SiO₂及び酸化カリウムK₂Oの混合比SiO₂/K₂Oが1.1のケイ酸カリウム4.0%水溶液1リットルに各種カチオン界面活性剤(a)〜(aa)を下記表1〜表2に記載の濃度で添加し、本発明のアルカリ現像処理液(1)〜(30)を作製した。上記組成でカチオン界面活性剤を含まないものを比較例1とした。

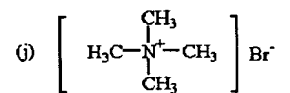
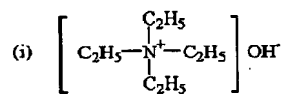
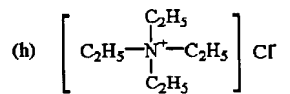
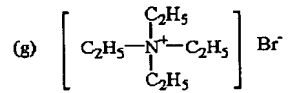
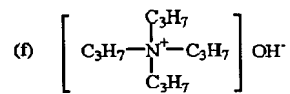
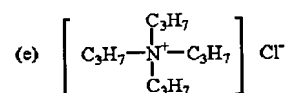
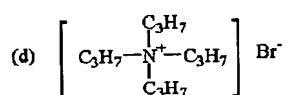
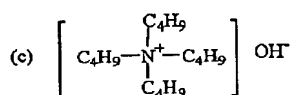
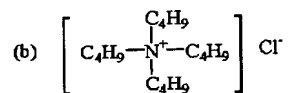
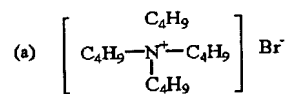
【0116】

* 却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、この特定の共重合体の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ、53,000であった。

【0114】得られた支持体上に下記画像形成層塗布液を塗布し、150℃、30秒乾燥させて、乾燥塗布量を1.8g/m²とし、ポジ型の平版印刷用原版を得た。

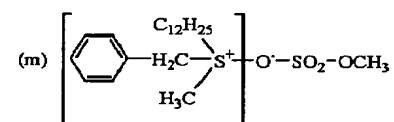
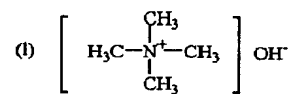
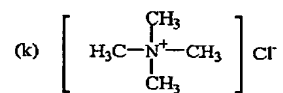
【実施例31〜60及び比較例2】(非還元糖含有のアルカリ現像処理液の調製) 非還元糖と塩基とを組み合わせたD-ソルビット/酸化カリウムK₂Oよりなるカリウム塩5.0%水溶液1リットルに各種カチオン界面活性剤(a)〜(aa)を下記表1〜表2に記載の濃度で添加し、本発明のアルカリ現像処理液(31)〜(60)を作製した。上記組成でカチオン界面活性剤を含まないものを比較例2とした。

【0117】

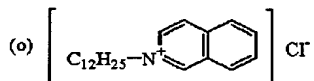
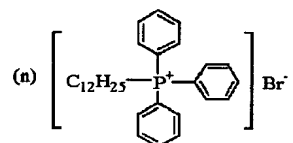


実施例で使用了界面活性剂

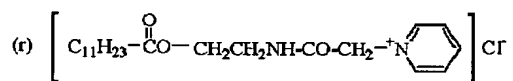
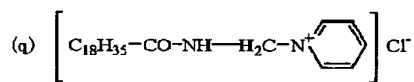
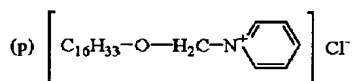
【0119】



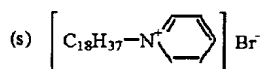
10

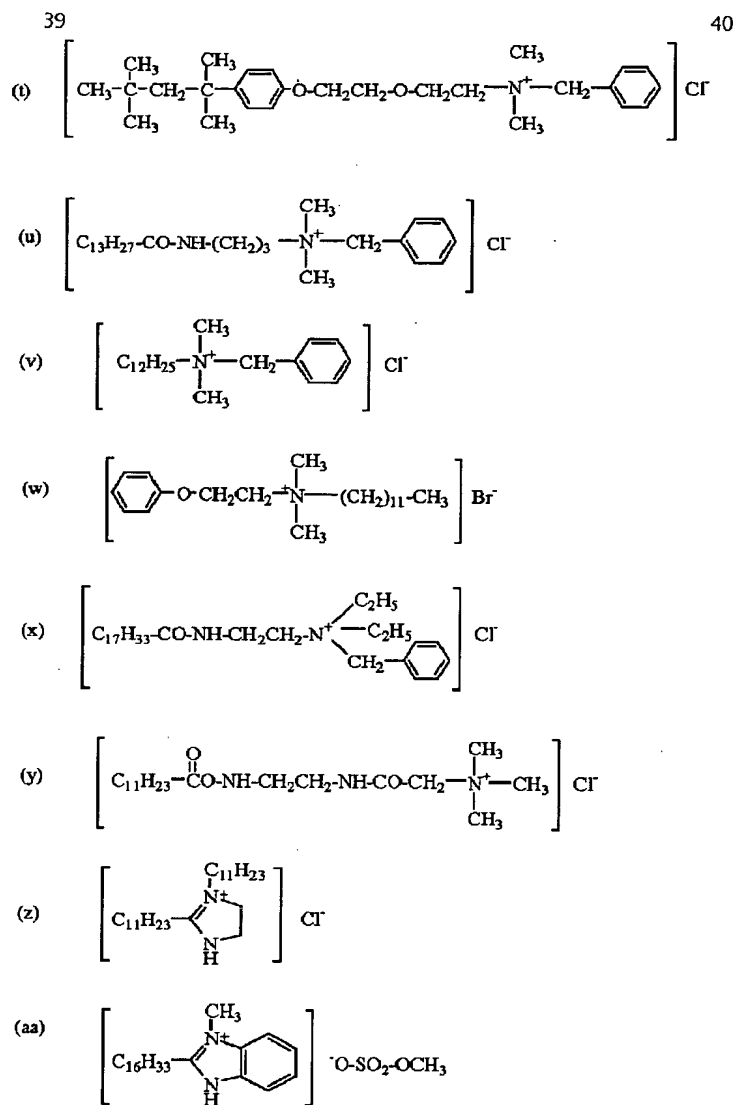


20



30





例	カチオン 界面活性剤	現像処理液	
		No.	濃度 g/L
実施例 1、31	(a)	(1)、(31)	0.01
2、32		(2)、(32)	0.1
3、33		(3)、(33)	1.0
4、34		(4)、(34)	10.0
5、35	(b)	(5)、(35)	0.1
6、36	(c)	(6)、(36)	0.1
7、37	(d)	(7)、(37)	0.1
8、38	(e)	(8)、(38)	0.1
9、39	(f)	(9)、(39)	0.1
10、40	(g)	(10)、(40)	0.1
11、41	(h)	(11)、(41)	0.1
12、42	(i)	(12)、(42)	0.1
13、43	(j)	(13)、(43)	0.1
14、44	(k)	(14)、(44)	0.1
15、45	(l)	(15)、(45)	0.1

【0121】

* * 【表2】

例	カチオン 界面活性剤	現像処理液	
		No.	濃度 g/L
実施例 16、46	(m)	(16)、(46)	0.1
17、47	(n)	(17)、(47)	0.1
18、48	(o)	(18)、(48)	0.1
19、49	(p)	(19)、(49)	0.1
20、50	(q)	(20)、(50)	0.1
21、51	(r)	(21)、(51)	0.1
22、52	(s)	(22)、(52)	0.1
23、53	(t)	(23)、(53)	0.1
24、54	(u)	(24)、(54)	0.1
25、55	(v)	(25)、(55)	0.1
26、56	(w)	(26)、(56)	0.1
27、57	(x)	(27)、(57)	0.1
28、58	(y)	(28)、(58)	0.1
29、59	(z)	(29)、(59)	0.1
30、60	(aa)	(30)、(60)	0.1
比較例 1、2	—	比較例 1、2	—

【0122】上記より得られた平版印刷用原版に出力500mW、波長830nmビーム径17 μ m(1/e²)の半導体レーザーを用いて主走査速度5m/秒にて露光し、25℃に保持した。この平版印刷用原版を、上記の各種アルカリ現像処理液を満たした自動現像機P

S900NP(富士写真フイルム(株)製)により、現像温度25℃、30℃、35℃、12秒で現像処理した。現像処理が終了したのち、水洗工程を経て、ガム(GU-7(1:1))などで処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。

【0123】＜画像部／非画像部のバランスの評価＞
（非画像部の現像性の評価）上記のようにして現像温度
25℃、30℃、35℃で現像処理して得た平版印刷版
の非画像部の現像性を「非画像部の残膜の有無」を観察す
ることで、官能評価を行った。その結果を表3～表4に
示す。

－基準－

○：十分に現像され、非画像部上の画像形成層の残存は
認められなかった。印刷物上には汚れがなかった。

△：非画像部上に画像形成層が若干残存していた。印刷
物上には汚れがなかった。

×：現像不良が認められ、非画像部に画像形成層が残存
していた。印刷物上に汚れが発生した。

【0124】（画像部の膜べりの評価）上記のようにして＊

＊現像温度25℃、30℃、35℃で現像処理して得た平
版印刷版の「画像部の欠陥」を下記基準に従い、目視に
より観察し、官能評価を行った。評価結果を表3～表4
に示す。

－基準－

○：画像部に欠陥は認められなかった。印刷物上でも画
像部の白ぬけはなかった。

△：画像部濃度が若干低下し、一部に欠陥が認められ
た。印刷物上では、画像部の白ぬけはなかった。

×：画像部濃度が大幅に低下し、画像部に欠陥した部分
有り。印刷物上に画像部の色抜けが発生した。

【0125】

【表3】

例	現像処理液 No.	非画像部の現像性			画像部の膜べり		
		現像温度			現像温度		
		25℃	30℃	35℃	25℃	30℃	35℃
実施例 1,31	(1)、(31)	○	○	○	○	○	○
2,32	(2)、(32)	○	○	○	○	○	○
3,33	(3)、(33)	○	○	○	○	○	○
4,34	(4)、(34)	○	○	○	○	○	○
5,35	(5)、(35)	○	○	○	○	○	○
6,36	(6)、(36)	○	○	○	○	○	○
7,37	(7)、(37)	○	○	○	○	○	○
8,38	(8)、(38)	○	○	○	○	○	○
9,39	(9)、(39)	○	○	○	○	○	○
10,40	(10)、(40)	○	○	○	○	○	○
11,41	(11)、(41)	○	○	○	○	○	○
12,42	(12)、(42)	○	○	○	○	○	○
13,43	(13)、(43)	○	○	○	○	○	○
14,44	(14)、(44)	○	○	○	○	○	○
15,45	(15)、(45)	○	○	○	○	○	○
16,46	(16)、(46)	○	○	○	○	○	○
17,47	(17)、(47)	○	○	○	○	○	○
18,48	(18)、(48)	○	○	○	○	○	○
19,49	(19)、(49)	○	○	○	○	○	○
20,50	(20)、(50)	○	○	○	○	○	○
21,51	(21)、(51)	○	○	○	○	○	○

実施例1～30及び比較例1：SiO₂含有のアルカリ
現像処理液

実施例31～60及び比較例2：非還元糖含有のアルカ

リ現像処理液

【0126】

【表4】

例	現像処理液 No.	非画像部の現像性			画像部の膜ベリ		
		現像温度			現像温度		
		25℃	30℃	35℃	25℃	30℃	35℃
実施例 22,52	(22)、(52)	○	○	○	○	○	○
23,53	(23)、(53)	○	○	○	○	○	○
24,54	(24)、(54)	○	○	○	○	○	○
25,55	(25)、(55)	○	○	○	○	○	○
26,56	(26)、(56)	○	○	○	○	○	○
27,57	(27)、(57)	○	○	○	○	○	○
28,58	(28)、(58)	○	○	○	○	○	○
29,59	(29)、(59)	○	○	○	○	○	○
30,60	(30)、(60)	○	○	○	○	○	○
比較例 1, 2	—	×	△	○	○	×	×

実施例1～30及び比較例1：SiO₂含有のアルカリ
現像処理液

実施例31～60及び比較例2：非還元糖含有のアルカ
リ現像処理液